

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020062012 A  
(43)Date of publication of application: 25.07.2002

---

(21)Application number:	1020010003212	(71)Applicant:	SAMSUNG SDI CO., LTD.
(22)Date of filing:	19.01.2001	(72)Inventor:	KWON, HO JIN SEO, JUN WON
(51)Int. Cl.	H01M 10/38		

---

(54) CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a cathode active material for a lithium secondary battery, which is excellent in capacity property, wattage property, and cycle lifetime property, and a process for producing the cathode active material. CONSTITUTION: The cathode active material comprises: a core containing a lithium compound selected from the formula 1 to 9 (wherein formula 1:  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyA}_2$ , formula 2:  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2\text{-zAz}$ , formula 3:  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4\text{-zAz}$ , formula 4:  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-yMyA}_4$ , formula 5:  $\text{Li}_xB_1\text{-yMA}_2$ , formula 6:  $\text{Li}_x\text{BO}_2\text{-zAz}$ , formula 7:  $\text{Li}_x\text{Ni}_1\text{-yCoyO}_2\text{-zAz}$ , formula 8:  $\text{Li}_x\text{Ni}_1\text{-y-zCoyMzAa}$ , and formula 9:  $\text{Li}_x\text{Ni}_1\text{-y-zMnyMzAa}$ ); at least one surface treating layer formed on the core and containing metal hydroxides. And the cathode active material is produced by coating the lithium compound selected from the formula 1 to 9 with at least one metal alkoxide solution or metal water solution and then drying the coated compound, wherein the metal is Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, and As. In the formula,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 \leq a \leq 2$ , M is at least one selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, and etc., M is at least one selected from the group consisting of Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, and etc., A is selected from O, F, S, and P, and B is Ni or Co.

copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20010119)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20040329)

Patent registration number (1004286160000)

Date of registration (20040412)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19) 대한민국특허청 (KR)  
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
H01M 10/38

(11) 공개번호 특2002 - 0062012  
(43) 공개일자 2002년07월25일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0003212  
(22) 출원일자 2001년01월19일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사  
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 권호진  
충청남도천안시성성동508번지  
서준원  
충청남도천안시성성동508번지

(74) 대리인 김은진  
유미특허법인

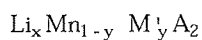
심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법

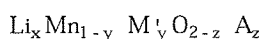
요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 하나 또는 하나 이상 형성되고, 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층을 포함한다. 상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함한다.

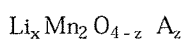
[화학식 1]



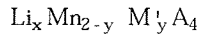
[화학식 2]



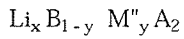
[화학식 3]



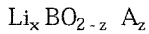
[화학식 4]



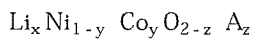
[화학식 5]



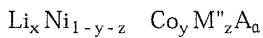
[화학식 6]



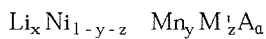
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

대표도

도 1

색인어

금속수산화물, 양극활물질, 리튬이차전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1, 5, 대조예 4 및 비교예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질의 충방전 속도에 따른 용량 특성(capability)을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1, 5 및 비교예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

#### [산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

#### [종래 기술]

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

이러한 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전지로서 3C이라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형상으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그라파이트(BOC)를 제조하고 있다.

양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiMnO}_2$  등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다.  $\text{LiNiO}_2$ 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질로서, 전 세계에 유통되고 있는 전지의 95% 이상을 차지하고 있다. 그러나  $\text{LiCoO}_2$ 는 가격이 비싼 단점이 있어, 이러한  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체하고자 하는 노력들이 많이 진행되고 있다.

이러한 양극 소재인  $\text{LiCoO}_2$ 의 개선 중의 하나로 미국 특허 제 5,292,601 호에  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M은 Co, Ni 및 Mn 중 적어도 하나의 원소이고, x는 0.5 내지 1임)가 기술되어 있다. 미국 특허 제 5,705,291 호에는 보론 옥사이드, 보론산, 리튬 하이드록사이드, 알루미늄 옥사이드, 리튬 알루미늄 옥사이드, 리튬 메타보레이트, 실리콘 디옥사이드, 리튬 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물과 리티에이트드 인터칼레이션 화합물(lithiated intercalation compound)을 혼합하고, 이를 400℃ 이상의 온도로 소성하여 상기 리티에이트드 인터칼레이션 화합물 표면을 산화물로 코팅하는 내용이 기술되어 있다.

그러나 여전히 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 양극 활물질을 개발하기 위한 연구가 진행중이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

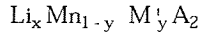
본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상술한 물성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

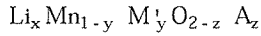
발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 하나 또는 하나 이상 형성되고, 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다. 상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함한다.

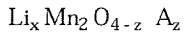
[화학식 1]



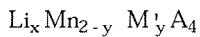
[화학식 2]



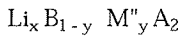
[화학식 3]



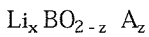
[화학식 4]



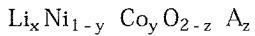
[화학식 5]



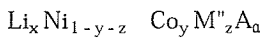
[화학식 6]



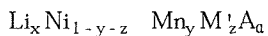
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질에서, 상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 금속을 포함할 수도 있다. 또는, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 코어 위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 제 1 표면처리 층과 이 제 1 표면처리 층위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 금속을 포함하는 제 2 표면처리 층을 포함할 수도 있다. 아울러, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 코어 위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 금속을 포함하는 표면처리 층을 3개 이상 포함할 수도 있다.

본 발명은 또한, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액 하나 또는 하나 이상을 사용하여 상기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 코팅하고; 상기 코팅된 화합물을 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

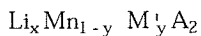
상기 코팅 및 건조 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액, 금속 수용액 또는 이들의 혼합 용액으로 상기 리튬 화합물을 1차 코팅하고, 1차 코팅된 리튬 화합물을 1차 건조하여, 리튬 화합물의 표면에 제 1 표면처리 층을 형성하고, 상기 제 1 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물을 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액, 금속 수용액 또는 이들의 혼합 용액으로 2차 코팅하고, 상기 2차 코팅된 리튬 화합물을 2차 건조하여 상기 제 1 표면처리 층위에 제 2 표면처리 층을 형성하는 공정으로 실시할 수도 있다.

또한, 상기 코팅 및 건조 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 세 종류 이상 사용하여 순차적으로 3회 이상 실시할 수도 있다.

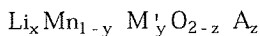
이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물 코어와 이 코어 위에 하나 또는 하나 이상 형성되고, 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층으로 구성된다.

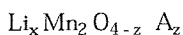
[화학식 1]



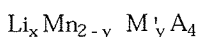
[화학식 2]



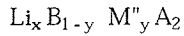
[화학식 3]



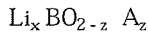
[화학식 4]



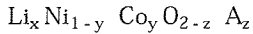
[화학식 5]



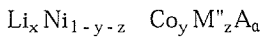
[화학식 6]



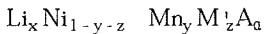
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고,  $\text{M}'$ 은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고,  $\text{M}''$ 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함한 단일 층일 수도 있고, 금속을 하나씩 또는 둘 이상 포함한 다중 층일 수도 있다. 표면처리 층을 다중 층으로 포함하는 양극 활물질이 단일 층보다 층방전 특성 및 사이클 수명 특성이 보다 우수하여 더욱 바람직하다. 또한, 상기 표면처리 층은 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시 카보네이트를 하나 또는 하나 이상 더욱 포함할 수도 있다.

본 발명의 양극 활물질을 제조하기 위해서는, 먼저 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 제조한다. 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 이 알코올에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합하거나 또는 금속과 알코올의 혼합물을 환류시켜 제조한다. 또는 금속 알콕사이드를 알코올에 용해하여 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 5%의 금속 알콕사이드 용액을 제조할 수도 있다. 상기 금속 수용액은 물과 이 물에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%에 해당하는 양의 금속 또는 금속 산화물을 혼합하여 제조하거나, 물과, 금속 또는 금속 산화물의 혼합물을 환류시켜 제조한다.

상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 또는 As를 사용할 수 있다. 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있으며, 여기에 금속을 용해하는 경우 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 이소프로톡사이드 용액이 제조된다.

상기 금속 알콕사이드 용액 중, Si 알콕사이드 용액의 대표적인 예로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethylorthosilicate) 용액을 사용할 수도 있고, 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라에틸오르토실리케이트를 사용할 수도 있다. 상기 금속 수용액의 대표적인 예로는 바나듐 옥사이드( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 또는 암모니움 바나데이트( $\text{NH}_4(\text{VO}_3)$ ) 수용액을 사용할 수 있다.

상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 9의 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 10 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

이와 같이 제조된 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 코팅(encapsulation)한다.

상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있다. 이러한 코팅 방법 중에서 가장 간편한 방법은 단순히 분말을 코팅 용액에 담그어 슬러리 상태로 만든 후, 용액을 제거하는 방법인 딥 코팅법이다.

또한, 코팅 방법은 상술한 방법 이외에도, 슬러리 상태로 만든 후, 용액을 제거하는 공정과 추후 공정인 건조 공정을 동시에 실시할 수 있는 일원화 공정(one-shot process)을 실시할 수도 있으며, 이 방법은 공정이 간단함에 따라 경제적으로 잇점이 있고, 표면처리 층을 더욱 균일하게 형성할 수도 있어 바람직하다. 상기 일원화 공정에 대해 자세히 설명하면, 상기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물(리튬 화합물)과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고 교반하면서, 이 혼합기의 온도를 증가시키는 공정으로 실시한다. 이 공정은 진공에서 또는 건조를 목적으로 하는 블로잉 가스(blowing gas)를 주입하면서 실시할 수도 있다. 상기 블로잉 가스로는 질소가스 또는 아르곤 가스 등의 불활성 가스 또는  $\text{CO}_2$  또는  $\text{H}_2\text{O}$ 가 없는 무해 가스(harmless gas)를 사용할 수 있다. 이때, 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 상기 리튬 화합물 표면에 코팅되면서, 과량의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 외부 온도 증가 및 교반에 의하여 증발되어 제거된다. 따라서, 슬러리 제조 공정, 용액 제거 공정 및 건조 공정을 각각 실시할 필요없이, 하나의 혼합기에서 일원화된 공정(one-shot process)으로 실시할 수 있다. 균일한 혼합을 위해서, 상기 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입한 후, 약 10 내지 30분 동안 예비혼합(premixing)을 실시할 수도 있다.

상기 혼합기의 온도는 용매인 알코올 또는 물이 증발될 수 있는 온도로 증가시키며, 온도 증가 방법의 한 예로 50 내지 100℃의 가온수를 혼합기 외부로 순환시킨 후, 혼합기를 통과하여 냉각된 가온수는 일반적으로는 열교환기를 통하여 다시 온도를 증가시켜 순환되는 방법을 들 수 있다.

상기 혼합기로는 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 잘 혼합시킬 수 있고, 진공을 유지할 수 있거나, 블로잉 가스를 주입할 수 있으며 온도를 증가시킬 수 있으면 되며, 특별한 제약은 없다. 대표적인 예로는 유성 혼합기(planetary mixer)를 사용할 수 있다.

상기 코팅 공정은 상기 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 하나 또는 하나 이상 혼합한 용액을 사용하여 실시할 수도 있고, 상기 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 제 1 금속 알콕사이드 용액, 금속 수용액 또는 이들의 혼합 용액으로 1차 코팅한 후, 건조하고 상기 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 제 2 금속 알콕사이드 용액, 금속 수용액 또는 이들의 혼합 용액으로 2차 코팅할 수도 있다. 또는, 서로 다른 3개 이상의 금속 알콕사이드 용액과 금속 수용액을 사용하여 코팅 공정을 순차적으로 3회 이상 실시할 수도 있다. 상기 코팅 공정을 혼합 용액을 사용하여 1회 실시하는 것보다, 서로 다른 종류의 용액을 사용하여 코팅 공정을 2회 이상 실시하는 것이, 충방전 특성과 사이클 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있어 바람직하다.

금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 하나 또는 하나 이상 혼합하여 코팅 공정을 실시할 경우에는 사용하는 용액들을 동일 부피로 혼합한 것을 사용한다.

코팅 공정 횟수에 상관없이, 범용 코팅을 실시한 이후에는 건조 공정을 실시하며, 상기 건조 공정은 상온 내지 200℃에서 1 내지 20시간 동안 실시한다. 상기 건조 공정을 상온보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 건조 시간이 너무 오래 걸려 바람직하지 않고, 200℃를 초과하는 경우에는 목적하는 표면처리 층이 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다. 또한, 상기 건조 시간이 1시간 미만일 경우에는 원하는 표면처리층이 형성되지 않는 문제점이 있고, 20시간을 초과하는 경우에는 표면처리층이 결정화되어  $\text{Li}^+$ 의 이동이 원활하지 않은 문제점이 있다.



일원화 코팅 공정을 실시한 경우에는, 상술한 바와 같이, 건조 공정이 코팅과 동시에 이루어지므로 별도로 건조 공정을 실시할 필요는 없다.

이 건조 공정에 따라, 표면에 형성된 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액 층은 대기 중에 있는 수분과 반응하여 금속-옥시 하이드록사이드로 1차 변화하고, 이렇게 변화된 물질이 더욱 건조가 되면서 금속 수산화물로 변화되어 표면에 새로운 비정질 또는 결정질의 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층이 형성된다. 이 공정 중에서, 리튬 화합물에 포함되어 있을 수 있는 일부 불순물에 의하여, 또한 건조 분위기에 존재하는 일부 불순물이나, 미량 물질에 의하여 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시 카보네이트를 더욱 포함하는 표면처리 층이 형성될 수도 있다.

따라서, 금속을 둘 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 사용하여 1회 코팅을 실시한 경우에는, 표면에 AB (A와 B는 각각 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되며, 서로 동일하지 않음) 화합물 단일층이 형성되며, 2회 이상 코팅 공정을 실시한 경우에는, 표면에 A 화합물 층과 이 층 위에 형성된 B 화합물 층 등의 다중 층이 형성된다.

상기 공정으로 형성된 표면처리 층의 두께는 1 내지 100nm인 것이 바람직하다. 상기 표면처리 층의 두께가 1nm 미만이면, 표면처리 층 형성에 따른 효과가 미미하며, 두께가 100nm를 초과하면, 표면처리 층의 두께가 너무 두꺼워 바람직하지 않다.

이렇게 리튬 화합물 코어에 형성된 표면처리 층은 내부저항을 작게 할 수 있어 방전 전위의 하락을 적게하여 충방전 속도(C-rate) 변화에 따른 높은 방전 전위 특성을 유지하는 특성을 나타내어, 이러한 표면 특성이 개선된 양극 활물질을 전지에 적용할 경우, 보다 우수한 사이클 수명 특성과 충방전 특성과 더불어 방전 전위 강화 특성이 나타나 전력량(power) 향상을 나타낼 것으로 기대된다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 코팅 공정을 실시한 후, 열처리 공정을 실시하지 않고, 건조 공정만 실시한다. 종래 방법에는 코팅 공정을 실시한 후, 건조 공정과 열처리 공정을 실시하여, 표면에 금속 산화물 층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 이 경우, 금속 산화물 층이 이온 전도도가 비교적 낮아, 내부 저항이 증가되어 방전 전위 및 전력량 특성을 저하시킬 수 있었다. 그러나 본 발명에서는 이러한 열처리 공정을 실시하지 않음에 따라 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층이 형성된 양극 활물질을 제조할 수 있었으며, 이 양극 활물질은 금속 산화물 층이 형성된 양극 활물질에 비해 놀라운 충방전 특성을 나타냄을 알게 되었다.

본 발명에서 사용한 상기 화학식 1 내지 9의 화합물은 상업적으로 유통되는 화학식 1 내지 9의 리튬 화합물을 사용할 수도 있고, 또는 다음과 같은 방법으로 제조된 리튬 화합물을 사용할 수도 있다.

상기 화학식 1 내지 9의 화합물을 합성하기 위해서, 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬 하이드록사이드를 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트 또는 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트를 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트를 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염, 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수도 있다. 상기 불소염으로는 망간 플루오라이드 또는 리튬 플루오라이드가 사용될 수 있으며, 상기 황 염으로는 망간 설��파이드 또는 리튬 설��파이드를 사용할 수 있고, 상기 인염으로는  $H_3PO_4$ 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

혼합 방법은 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 사용할 수 있고, 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

얻어진 혼합물을 약 400 내지 600℃의 온도에서 열처리하여 준 결정성(semi-crystalline) 상태의 화학식 1 내지 9의 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400℃보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 균일하게 분포시킬 수도 있다.

얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700 내지 900℃의 온도로 약 10 내지 15시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉(blowing)하는 조건하에서 1 내지 5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

이어서, 제조된 화학식 1 내지 9의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### (실시예 1)

98% 테트라에틸오르토실리케이트(Aldrich Co.) 용액을 에탄올로 1% 농도로 희석하여 테트라에틸오르토실리케이트 에탄올 용액을 제조하였다. Al-이소프로폭사이드 분말을 에탄올에 용해하여 1% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

상기 테트라에틸오르토실리케이트 에탄올 용액과 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 동일 부피비율로 혼합하여 Al, Si를 각각 1% 농도로 포함하는 코팅 용액을 제조하였다.

상기 코팅 용액에 LiCoO<sub>2</sub> (UMKorea사) 분말 100g을 넣은 후 교반기로 약 10분간 저어 주어 용액이 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 표면에 골고루 코팅될 수 있게 하였다. 얻어진 생성물을 약 30분간 방치하여, 고형 물질과 용액을 분리한 후, 용액을 제거하여 고형 물질만을 얻었다. 얻어진 고형 물질을 100℃에서 10시간 동안 건조하여 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 표면에 Al과 Si를 포함하는 수산화물 층을 형성시켰다. 이렇게 제조된 분말을 분쇄한 후 분급(sieving)하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

제조된 양극 활물질/도전재/바인더를 94/3/3의 질량비로 측량한 후 N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여서 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al-포일 위에 캐스팅한 후, 건조하고 프레스하여 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다. 제조된 양극 극판과, 리튬 금속을 대극으로 사용하여 Ar으로 세척한(Ar-purged) 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.

#### (실시예 2)

5% 농도의 테트라에틸오르토실리케이트 용액과 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 혼합하여 Al 및 Si를 각각 5% 농도로 포함하는 코팅 용액을 제조하고, 건조 공정을 50℃에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

#### (실시예 3)

1% 농도의 테트라에틸오르토실리케이트 용액과 5% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액을 사용하여 Al과 Si를 각각 5% 및 1%의 농도로 포함하는 코팅 용액을 제조하고, 건조 공정을 85℃에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 4)

98% 농도의 테트라에틸오르토실리케이트(Aldrich Co.) 에탄올 용액을 에탄올로 1% 농도로 희석하여 테트라에틸오르토실리케이트 용액을 제조하였다.

상기 테트라에틸오르토실리케이트 용액에  $\text{LiCoO}_2$  (UMKorea사) 분말 100g을 넣은 후 교반기로 약 10분간 저어 주어, 상기 용액으로  $\text{LiCoO}_2$  분말의 표면을 골고루 1차 코팅하였다. 얻어진 생성물을 약 30분간 방치하여, 고형 물질과 용액을 분리한 후, 용액을 제거하여 고형 물질만을 얻었다. 얻어진 고형 물질을 100℃에서 10시간 동안 건조하여  $\text{LiCoO}_2$  분말의 표면에 Si 수산화물 층을 형성시켰다.

이어서, 표면에 Si 수산화물 층이 형성된  $\text{LiCoO}_2$  분말을 1% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액에 첨가하고, 교반기로 약 10분간 저어주어 상기 용액으로  $\text{LiCoO}_2$  분말의 표면을 골고루 2차 코팅하였다. 1% Al - 이소프로폭사이드 용액은 Al - 이소프로폭사이드를 에탄올에 용해하여 제조하였다. 얻어진 생성물을 약 30분간 방치하여, 고형 물질과 용액을 분리한 후, 용액을 제거하여 고형 물질만을 얻었다. 얻어진 고형 물질을 100℃에서 10시간 동안 건조하여  $\text{LiCoO}_2$  분말의 Si 수산화물 층 표면에 Al 수산화물 층을 형성시켰다. 이렇게 제조된 분말을 분쇄한 후 분급(sieving)하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

제조된 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1의 방법과 동일하게 코인 전지를 제조하였다.

(실시예 5)

1차 코팅 용액으로 1% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액을 사용하고, 2차 코팅 용액으로 1% 농도의 테트라에틸오르토실리케이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하였다.

(비교예 1)

$\text{LiCoO}_2$  (UMKorea사) 분말/도전재/바인더를 94/3/3의 질량비로 측량한 후 N - 메틸피롤리돈 용매에 녹여서 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

이 슬러리를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

(대조예 1)

Al - 이소프로폭사이드 분말을 에탄올에 용해하여 0.1% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 코팅 용액을 제조하였다.

상기 코팅 용액에  $\text{LiCoO}_2$  (UMKorea사) 분말 100g을 넣은 후 교반기로 약 10분간 저어 주어 용액이  $\text{LiCoO}_2$  분말의 표면에 골고루 코팅될 수 있게 하였다. 얻어진 생성물을 약 30분간 방치하여, 고형 물질과 용액을 분리한 후, 용액을 제거하여 고형 물질만을 얻었다. 얻어진 고형 물질을 100℃에서 10시간 동안 건조하여  $\text{LiCoO}_2$  분말의 표면에 Al 수산화물 층을 형성시켰다. 이렇게 제조된 분말을 분쇄한 후 분급(sieving)하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

(대조예 2)

코팅 용액으로 1% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액을 사용하고, 건조 공정을 50℃에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 대조예 1과 동일하게 실시하였다.

(대조예 3)

코팅 용액으로 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용하고, 건조 공정을 85℃에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 대조예 1과 동일하게 실시하였다.

(대조예 4)

코팅 용액으로 98% 농도의 테트라에틸오르토실리케이트(Aldrich Co.) 에탄올 용액을 이소프로필알코올로 희석시켜 제조된 1% 농도의 테트라에틸오르토실리케이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 대조예 1과 동일하게 실시하였다.

(대조예 5)

코팅 용액으로 5% 농도의 테트라에틸오르토소실리케이트 용액을 사용하고, 건조 공정을 25℃에서 24시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 대조예 4와 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 1, 5, 비교예 1 및 대조예 1의 충방전 속도에 따른 충방전 특성을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타난 것과 같이, Al과 Si의 수산화물 단일층이 형성된 실시예 1의 활물질(도 1의 a)과 Al 수산화물 제 1 층과 Si 수산화물 제 2 층이 형성된 실시예 5의 활물질(도 1의 b)의 충방전 특성이 LiCoO<sub>2</sub> 만의 비교예 1(도 1의 c)와 Si 수산화물 단일층이 형성된 대조예 4(도 1의 d)보다 충방전 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 이러한 결과는 저율(0.1C)에서 고율(1.0C)로 충방전 속도가 증가할수록 더욱 우수하게 나타남을 알 수 있다.

이 결과를 더욱 자세히 알아보기 위하여, 충방전 속도에 따른 방전 용량과 방전 전위를 측정하여 그 결과를 하기 표 1 내지 2에 각각 나타내었다.

[표 1]

방전 용량[mAh/g]

	0.1C	0.5C	1C
대조예 4	160	143	100
실시예 5	160	153	144
실시예 1	161	152	133
비교예 1	161	148	113

[표 2]

방전 전위[V]

	0.1C	0.5C	1C
대조예 4	3.92	3.81	3.58
실시예 5	3.92	3.89	3.87
실시예 1	3.92	3.89	3.82
비교예 1	3.91	3.82	3.59

상기 표 1 내지 2에 나타난 것과 같이, 실시예 1 및 실시예 5의 양극 활물질이 비교예 1 및 대조예 1보다 고율에서 방전 용량 및 방전 전위가 높으므로 고율 충방전 특성이 우수함을 알 수 있다.

또한, 실시예 1, 5 및 비교예 1의 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 사이클 수명 특성은 4.3 내지 2.75V 사이에서 0.1C↔0.1C(1회), 0.2C↔0.2C(3회), 0.5C↔0.5C(10회), 1C↔1C(6회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 측정하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었으며, 도 2에 나타난 결과를 보면 실시예 5(도 1의 a)의 양극 활물질이 가장 우수한 사이클 수명 특성을 나타내고, 실시예 1(도 1의 c)의 양극 활물질은 실시예 5보다는 다소 떨어지나 비교예 1(도 1의 c)의 양극 활물질보다는 우수한 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

# 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층을 하나 또는 하나 이상 포함함에 따라 우수한 고율 충방전 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낸다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

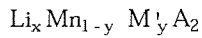
하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 위에 하나 또는 하나 이상 형성되고, 금속 수산화물을 포함하는 표면처리 층

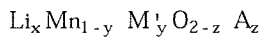
을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서,

상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

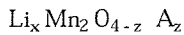
[화학식 1]



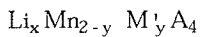
[화학식 2]



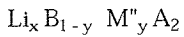
[화학식 3]



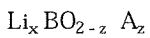
[화학식 4]



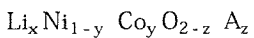
[화학식 5]



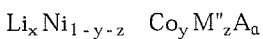
[화학식 6]



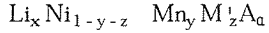
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 둘 이상 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

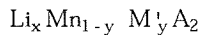
청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은

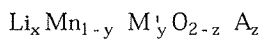
하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 위에 차례로 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 금속을 포함하는 표면처리 층을 두 개 이상 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

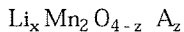
[화학식 1]



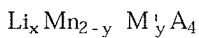
[화학식 2]



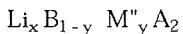
[화학식 3]



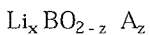
[화학식 4]



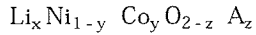
[화학식 5]



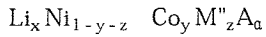
[화학식 6]



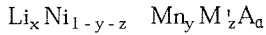
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면처리 층은 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 하나 또는 하나 이상 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

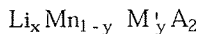
청구항 5.

Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 하나 또는 하나 이상 사용하여 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물을 코팅하고;

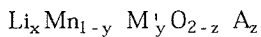
상기 코팅된 화합물을 건조하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

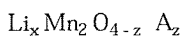
[화학식 1]



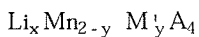
[화학식 2]



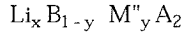
[화학식 3]



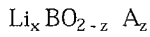
[화학식 4]



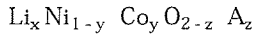
[화학식 5]



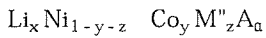
[화학식 6]



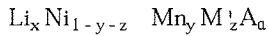
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고,  $\text{M}'$ 은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고,  $\text{M}''$ 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 건조 공정은 상온 내지 200℃에서 1 내지 24시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 상기 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합하면서 온도를 증가시켜 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 진공 하에 또는 블로잉 가스를 주입하는 분위기 하에 상기 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합하면서 온도를 증가시켜 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 9.

제 5 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 둘 이상 혼합한 용액을 사용하여 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 10.



제 5 항에 있어서, 상기 코팅 및 건조 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액, 금속 수용액 또는 이들의 혼합 용액으로 상기 리튬 화합물을 1차 코팅하고;

1차 코팅된 리튬 화합물을 1차 건조하여, 리튬 화합물의 표면에 제 1 표면처리 층을 형성하고;

상기 제 1 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물을 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액, 금속 수용액 또는 이들의 혼합 용액으로 2차 코팅하고;

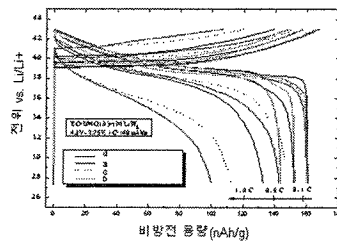
상기 2차 코팅된 리튬 화합물을 2차 건조하여 상기 제 1 표면처리 층위에 제 2 표면처리 층을 형성하는 공정으로 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 11.

제 5 항에 있어서, 상기 코팅 및 건조 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 또는 하나 이상 포함하는 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 세 종류 이상 사용하여 순차적으로 3회 이상 실시하는 것인 제조 방법.

도면

도면 1



도면 2

